

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

● #5 K. Ono et al
Filed 3/19/01
Priority doc
P12AUG7/01 Q63523
11-2-01 10f1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

11033 U.S. PRO
09/810225
03/19/01

出願年月日
Date of Application:

2000年 3月29日

出願番号
Application Number:

特願2000-090947

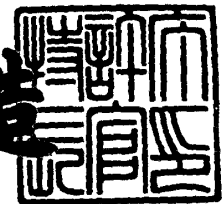
出願人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2001年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3003589

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151400

【提出日】 平成12年 3月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C001/40
C09K011/80
C09K011/59
C09K011/77
H01J011/02

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 大野 慶司

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 宮崎 進

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光素子用蛍光体の製造方法および蛍光体ペースト

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

蛍光体とアルミニウム系カップリング剤を混合し、焼成することを特徴とする真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 2】

蛍光体が、アルミン酸塩系蛍光体、ケイ酸塩系蛍光体または希土類酸化物系蛍光体である請求項 1 記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 3】

アルミン酸塩系蛍光体が $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ であり、ケイ酸塩系蛍光体が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ であり、希土類酸化物系蛍光体が $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ である請求項 2 記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 4】

蛍光体 100 質量部に対して、アルミニウム系カップリング剤が 0.01 質量部～40 質量部である請求項 1～3 のいずれかに記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 5】

アルミニウム系カップリング剤が 1, 3 - ジケトン型構造を含む請求項 1～4 のいずれかに記載の真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の製造方法による真空紫外線励起発光素子用蛍光体を用いるプラズマディスプレイパネル。

【請求項 7】

アルミニウム系カップリング剤を含有することを特徴とする蛍光体ペースト。

【請求項 8】

蛍光体が、アルミン酸塩系蛍光体、ケイ酸塩系蛍光体または希土類酸化物系蛍光体である請求項 7 記載の蛍光体ペースト。

【請求項 9】

アルミン酸塩系蛍光体が $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ であり、ケイ酸塩系蛍光体が $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ であり、希土類酸化物系蛍光体が $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ である請求項 8 記載の蛍光体ペースト。

【請求項 10】

アルミニウム系カップリング剤の含有量が 0.01～20 質量%である請求項 7～9 のいずれかに記載の蛍光体ペースト。

【請求項 11】

アルミニウム系カップリング剤が 1,3-ジケトン型構造を含む請求項 7～10 のいずれかに記載の蛍光体ペースト。

【請求項 12】

請求項 7～11 のいずれかに記載の蛍光体ペーストを用いるプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイパネル（以下「PDP」と略すことがある）などの発光タイプの各種ディスプレイに用いられる真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法および蛍光体ペーストに関し、さらに詳しくはそのディスプレイの蛍光面材料として好適な、輝度の寿命特性が良好な真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法および蛍光体ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】

陰極線管（CRT）やカラー液晶ディスプレイでは画面の大型化が困難であるが、PDPはそれを可能とするフラットパネルディスプレイであり、公共スペースにおける表示用や大画面のテレビ用として期待されている。PDPは多数の微小放電空間（以下「表示セル」と略すことがある）をマトリックス状に配置して構成した表示素子であり、各表示セル内には放電電極が設けられ、各表示セルの

内壁には蛍光体が塗布されている。各表示セル内の空間にはHe-Xe、Ne-Xe、Ar等の希ガスが封入されており、放電電極に電圧を印加することにより希ガス中において放電が起こり、真空紫外線が放射される。蛍光体はこの真空紫外線により励起され可視光を発する。発光する表示セルの位置を指定することにより画像が表示される。光の三原色である青、緑、赤に発光する蛍光体を使用することにより、フルカラーの表示を行うことができる。

【0003】

近年、希ガス放電等により放射される真空紫外線を利用して発光するPDPや希ガ斯拉ンプ用の蛍光体の開発が、盛んに行われている。しかし、実用化されている真空紫外線励起発光素子用の蛍光体は、発光の輝度の寿命特性が不十分である。

【0004】

蛍光体の発光の輝度の寿命特性を向上させる方法、すなわち一定の強さの真空紫外線により励起した場合に蛍光体の輝度が経時的に低下するのを抑制する方法として、蛍光体表面を金属酸化物の膜や微粒子で被覆し、プラズマから保護する方法が提案されている。例えば、特開平10-195428号公報には、蛍光体粒子表面に金属アルコキシドを付着させ、これを焼成することにより、蛍光体粒子表面を金属酸化物の膜や微粒子で被覆する技術が開示されている。しかし、金属アルコキシドは加水分解速度が速く、均一な厚みの金属酸化物被膜または均一な粒径の金属酸化物微粒子を、蛍光体粒子表面上に形成することが困難であるため、真空紫外線励起による発光の輝度の寿命特性が十分ではなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、真空紫外線励起による発光の輝度の寿命特性が良好な真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法および蛍光体ペーストを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記した課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、蛍光体

にアルミニウム系カップリング剤を混合することにより、真空紫外線励起による発光の輝度の寿命特性が向上し、真空紫外線励起発光素子用蛍光体として好適な蛍光体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明は、蛍光体とアルミニウム系カップリング剤を混合し、焼成する真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法を提供する。また本発明は、アルミニウム系カップリング剤を含有する蛍光体ペーストを提供する。さらに本発明は、該蛍光体または該蛍光体ペーストを用いるプラズマディスプレイパネルを提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明に用いる蛍光体粉末としては、PDP用の青色発光蛍光体であるアルミン酸塩系蛍光体、緑色発光蛍光体であるアルミン酸塩系蛍光体またはケイ酸塩系蛍光体、赤色発光蛍光体である希土類酸化物系蛍光体を使用することができ、さらに具体的には、アルミン酸塩系青色発光蛍光体として組成式 $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu$ により表される化合物、アルミン酸塩系緑色発光蛍光体として組成式 $BaAl_{12}O_{19} : Mn$ により表される化合物、ケイ酸塩系緑色発光蛍光体として組成式 $Zn_2SiO_4 : Mn$ により表される化合物、希土類酸化物系赤色発光蛍光体として組成式 $(Y, Gd)BO_3 : Eu$ または $Y_2O_3 : Eu$ により表される化合物等を挙げることができる。

【0009】

本発明は、カップリング剤を利用することにより蛍光体粒子表面に強固な被膜を形成する技術に関する。本発明においては、蛍光体の粉末にカップリング剤を添加混合して蛍光体粒子の表面をカップリング剤で被覆し、しかる後に焼成する。焼成によりカップリング剤に含有される金属成分が酸化物に変化し、膜を形成する。形成された膜は予期した以上に緻密で強固であるものと思われ、蛍光体の保護膜としての役割を果たし、蛍光体の発光の輝度の寿命特性を向上させる効果を有している。

【0010】

カップリング剤としてはシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤およびアルミニウム系カップリング剤を挙げることができる。それぞれを焼成した後生成する酸化物であるシリカ、チタニア、アルミナのうち、シリカとチタニアは真空紫外線を吸収するので、本発明の真空紫外線励起素子用蛍光体には適当ではなく、本発明においてはカップリング剤としてはアルミニウム系カップリング剤を用いる。

【0011】

アルミニウム系カップリング剤は親水基と疎水基を有しているが、本発明に用いるアルミニウム系カップリング剤に含まれる親水基としては、例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}-$ または $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等が挙げられ、疎水基としては、例えば、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ 、 $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})-\text{O}-\text{P}(=\text{O})-(\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ 、 $-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ または $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 等が挙げられる。中でも、 $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ のような1, 3-ジケトン型構造を含むアルミニウム系カップリング剤が好ましい。1, 3-ジケトン型構造を含むアルミニウム系カップリング剤は、加水分解速度が極めて遅いため、アルミニウム化合物の沈殿を生成することなく、ペースト内に均一に分布させることができる。1, 3-ジケトン型構造を含むアルミニウム系カップリング剤は、蛍光体と均一に混合することが可能であるため、焼成することにより蛍光体粒子表面に均一な膜を形成して蛍光体を保護するので、真空紫外線励起による発光の輝度の経時的低下を、効果的に抑制することができるものと思われる。

【0012】

アルミニウム系カップリング剤の混合量としては、発光の輝度の寿命特性を効果的に向上させるために、蛍光体100質量部に対して0.01質量部～40質量部の範囲が好ましい。また、蛍光体ペーストとして用いる場合は、蛍光体ペースト中のアルミニウム系カップリング剤の含有量は0.01～20質量%が好ましい。

【0013】

本発明の製造方法により真空紫外線励起発光素子用蛍光体を製造するには、まず蛍光体の粉末とアルミニウム系カップリング剤とを混合する。混合方法としては、公知の方法が使用できる。例えば、アルミニウム系カップリング剤をアルコール等の溶媒に溶解させ、次いで蛍光体の粉末を添加し、攪拌または超音波振動等を用いて混合する方法が挙げられる。該混合液から濾過、上澄み液除去、エバポレーションやスプレードライにより沈殿を回収し乾燥を行なう。次いで、焼成を行なう。焼成条件としては、大気雰囲気中で300℃～600℃の範囲が好ましく、大気雰囲気中で400℃～500℃の範囲がさらに好ましい。また、焼成時間は10分～4時間が好ましい。

【0014】

本発明の製造方法による真空紫外線励起発光素子用蛍光体を用いるPDPの作製方法としては、例えば、特開平10-195428号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。すなわち、青色、緑色、赤色発光用のそれぞれの真空紫外線励起発光素子用蛍光体を、例えば、セルロース系化合物、ポリビニルアルコールのような高分子化合物らなるバインダーおよび有機溶媒と混合して蛍光体ペーストを調製する。背面基板の内面の、隔壁で仕切られアドレス電極を備えたストライプ状の基板表面と隔壁面に、該ペーストをスクリーン印刷などの方法によって塗布し、乾燥させてそれぞれの蛍光体層を形成させる。これに、蛍光体層と直交する方向の透明電極およびバス電極を備え、内面に誘電体層と保護層を設けた表面ガラス基板を重ねて接着する。内部を排気して低圧のXeやNe等の希ガスを封入し、放電空間を形成させることにより、PDPを作製することができる。

【0015】

本発明の蛍光体ペーストは、アルミニウム系カップリング剤を含有していれば、公知のバインダーを使用し公知の方法で作製できる。例えば、セルロース系化合物やポリビニルアルコールのような高分子化合物からなるバインダー、および有機溶媒とアルミニウム系カップリング剤とを混合しても良い。

【0016】

本発明によって得られる真空紫外線励起発光素子用蛍光体および本発明の蛍光体ペーストは、発光の輝度の寿命特性が良好であり、PDPなどの各種ディスプレイ用として極めて有用である。

【0017】

本発明による真空紫外線励起発光素子用蛍光体および蛍光体ペーストは、真空紫外線励起下のみならず、紫外線、陰極線あるいはX線励起下においても使用することができる。

【0018】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお本実施例では、1, 3-ジケトン型構造を含むアルミニウム系カップリング剤として、プレナクトAL-M（商品名、味の素株式会社製）を用いた。

【0019】

実施例1

プレナクトAL-M 0.4 gをイソプロピルアルコール7.8 gに溶解し、市販の青色発光蛍光体BaMgAl₁₀O₁₇:Euを2 gを添加し、超音波分散を30分行った。次いで一昼夜静置し、沈殿を沈降させた後、上澄み液を除去し、沈殿を回収し、乾燥した。次に、乾燥した沈殿を大気中において450℃で30分焼成して、真空紫外線励起発光素子用蛍光体を得た。

【0020】

得られた真空紫外線励起発光素子用蛍光体を圧力が13.2 Paで5体積% Xe-95体積% Neの組成のガス雰囲気中に設置し、100 Wのプラズマに1時間曝露させた。該蛍光体粉末を取出して輝度を測定した結果、プラズマ曝露前に比較して輝度の低下は15%に止まった。

【0021】

比較例1

実施例1で用いた市販の青色発光蛍光体BaMgAl₁₀O₁₇:Euをアルミニウム系カップリング剤で処理することなく、圧力が13.2 Paで5体積% Xe

-95 体積%Ne の組成の雰囲気中に設置し、100W のプラズマに1時間曝露させた。該蛍光体粉末を取出して輝度を測定した結果、プラズマ曝露前に比較して輝度が40%も低下した。

【0022】

【発明の効果】

本発明によれば、真空紫外線励起による発光の輝度の寿命特性が良好であり、PDP や希ガスランプ用として好適な真空紫外線励起発光素子用蛍光体および蛍光体ペーストが得られ、本発明は工業的に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

真空紫外線励起による発光の輝度の寿命特性が良好な真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法および蛍光体ペーストを提供する。

【解決手段】

蛍光体とアルミニウム系カップリング剤を混合し、焼成して得らる真空紫外線励起発光素子用蛍光体の製造方法。アルミニウム系カップリング剤を含有する蛍光体ペースト。該蛍光体または該蛍光体ペーストを用いたプラズマディスプレイパネル。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社